



TITLE:

2. Na-Yゼオライト空孔内に吸着したHeの層形成と運動状態(北海道大学大学院理学研究科物理学専攻,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1)

AUTHOR(S):

石王, 香

CITATION:

石王, 香. 2. Na-Yゼオライト空孔内に吸着したHeの層形成と運動状態(北海道大学大学院理学研究科物理学専攻,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1). 物性研究 1988, 50(5): 830-832

ISSUE DATE:

1988-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93259>

RIGHT:

2. Na-Yゼオライト空孔内に吸着したHeの層形成と運動状態

石 王 香

(序論) 狭い空間に閉じこめられたHeはバルクとは異なる振舞いを示す。例えば, graphiteに吸着したHeでは, 基盤表面のポテンシャルの凸凹に対応して $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造をとったり, 基盤の次元性を反映した2次元気体・固体的振舞いが見られる。我々は狭い空間を得るために, 直径約10Åの穴径でかつ3次元的に連結した規則的空孔構造をもつNa-Yゼオライトを吸着基盤として選んだ(図1)この空孔内に吸着したHeはcationの作る局在ポテンシャルや空孔のサイズおよび基盤の次元性(局所的には2次元, ネットワークは3次元)の影響を受けてどのような運動状態(気体・液体・固体的—)にあるであろうか。また, He原子の直径の3~5倍程度の穴径の空孔中でHeは層を形成することができるであろうか。以上2点を調べるために, 等量吸着熱の測定(10~20K)と比熱の測定(0.6~20K)を行なった。

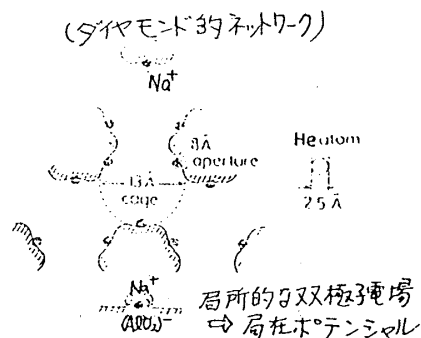
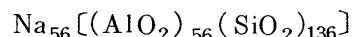


Fig. 1 Na-Yゼオライトの空孔構造
(ユニットセル)



(結果と考察) 等量吸着熱 q_{st} は, ガス相の分子1個が吸着相に移動したときに生じる発熱量で定義され, $q_{st} = \frac{5}{2}RT - \frac{\partial E_s}{\partial n_s}$ *) と書ける。等量吸着熱の実測値と比熱の測定結果を用いた計算値から $T=0\text{ K}$ における等量吸着熱 q_0 ($\equiv q_{st}(T=0\text{ K}) = -\frac{\partial E_s(T=0\text{ K})}{\partial n_s}$)が求められ, それを(図2)に示す。また, 熱容量の吸着依存性を(図3)に示す。これら2つの結果はともに, およそ $n=4$ および10 atoms/cageを境にその吸着量依存性が変化しているので, これらの吸着量で何らかの状態変化が起っていると思われる。

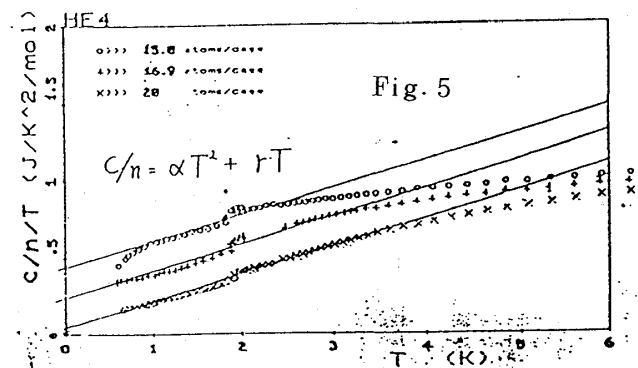
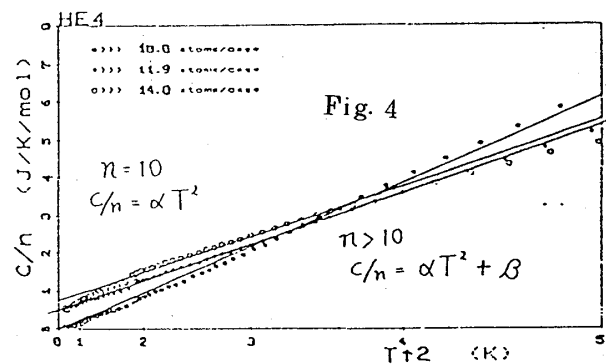
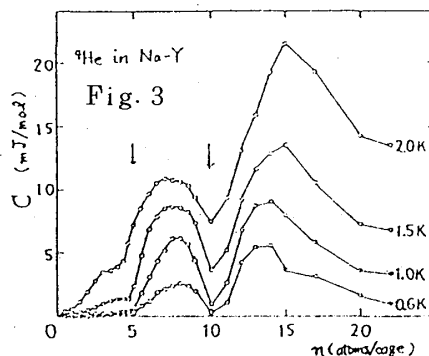
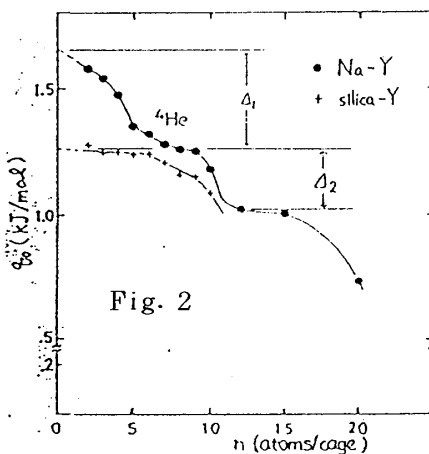
① $n \leq 4$ atoms/cage: Na-Y中Heの q_0 はcationのない同じ空孔構造のsilica-Y中のHeの q_0 に比べ大きくなっている(図2)ので, 吸着Heはcation付近に局在していると思われる。また, 局在ポテンシャルの大きさは, $\Delta_1 \sim 50\text{ K}$ 程度である。

② $5 \leq n \leq 10$ atoms/cage: $n=10$ の比熱は約5 K以下の温度において $c/n = \alpha T$ ($\alpha=0.27$

*) $\frac{\partial E_s}{\partial n_s}$ 吸着相のモル微分内部エネルギー

$\text{J/K}^3/\text{mol}$) という形で表わされ (図4), He の原子は2次元 Debye model に基づく固体的振舞 (デバイ温度 $\theta_D \simeq 30 \text{ K}$) をしていると思われる。また, この吸着量で q_0 は $4_2 \sim 30 \text{ K}$ 程急激に減少する。(図2) これは, 比熱の結果とHe 原子を剛体球 (直径 2.5 \AA) としたときの1層完了が $n \sim 12$ であることと合わせて考えると, $n = 10$ は1層完了点であり (図6a), 1層目と2層目のポテンシャルの差が $4_2 \sim 30 \text{ K}$ であると思われる。

- ③ $11 \leq n \leq 14 \text{ atoms/cage}$: この吸着量領域では, 比熱は $1 \sim 5 \text{ K}$ の温度範囲で $c/n = \alpha T^2 + \beta$ という形で表わされる (図4)。第1項は1層目 ($n_1 = 10$) の固体の寄与であり, 第2項の定数項は2層目のHe 原子 ($n - n_1$) が気体的に振舞っているための寄与であると思われる。(図6b) この2層目の気体振舞は, q_0 がこの吸着量で吸着量依存がほとんどなく (図2; 2 K 未満), 局在ポテンシャルもなくHe間の斥力相互作用も働いていないということからも支持される。また, 各層の構成原子数で換算した比熱は, $\alpha' = 0.23 \text{ J/K}^3/\text{mol}$, $\beta' = 2.9 \text{ J/K/mol}$ となり, 特に β' は1次元気体の比熱 $\frac{1}{2}R$ に近い値をもつ。($C = n(\alpha T^2 + \beta) = n_1 \alpha' T^2 + (n - n_1) \beta'$, また, $R = 3.8 \text{ J/K/mol}$)
- ④ $15 \leq n \leq 20 \text{ atoms/cage}$: この吸着量領域では, およそ 3 K 以下の温度において比熱は $c/n = \alpha T^2 + rT$ という形で表わされる (図5)。第1項は1層目の固体の寄与であ



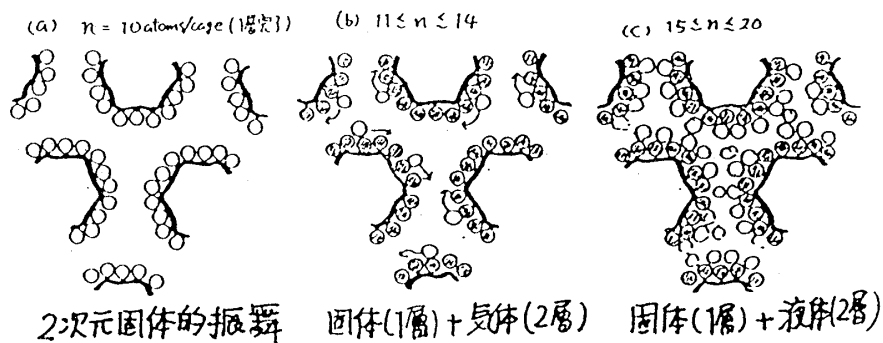


Fig. 6 各吸着量の層形成と運動状態

り，第2項の温度比例項は2層目のHe原子が液体的に振舞うことによる寄与であると思われる（図6c）。この温度に比例する比熱はHe, H_2 のバルク液体で見られ零点振動の効果の大きな液体（semiquantum liquid）として説明されている。

（まとめ） 特に等量吸着熱の測定をおこなったことにより，今回初めて原子の数倍程度の穴径の空孔内でも層形成することがわかった。また1層の希薄なところでは，He原子はcationの影響を受けている。さらに吸着量を増すと基盤の形状および次元性の影響を受けてHe原子は気体・液体・固体的に振舞うことがわかった。

NiS_{2-x}Se_x系における金属－非金属転移（MIT）

木ノ内 伸 一

NiS_{2-x}Se_x系の相図は，図1のようになっており， $x=0.5$ 付近で温度の上昇に従って反強磁性金属から反強磁性非金属へと一次MITをするとされているが，その時結晶構造には変化がない，他の多くのMITを示す物質は転移と共に構造変化も示すので，Mott転移という立場で考える時，議論が複雑になる。よってNiS_{2-x}Se_x系は，モット転移を調べる上で非常に適している物質系といえる。しかし，この物質系のMITを示す組成での体系的なくわしい実験は行なわれていない。理論においてはMITそれ自身がどういうものかよくわかっていない。NiS_{2-x}Se_x系に関しては，Spatekらが現象論的に相図（図2）を求めている。この図で特徴的なのは，1次のMITを示すという点とリエントラントなMITを示すという点であるが，我々の測定では，後者の点を確認することはできなかった。我々の立場は，NiS_{2-x}Se_x系の実験を通してMITに関する情報を提供することにある。そのために電気抵抗・帯磁率・ラマン